

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-370276

(43)Date of publication of application : 24.12.2002

(51)Int.Cl.

B29C 55/12  
C08J 5/18  
// B29K 67:00  
B29L 7:00  
C08L 67:02

(21)Application number : 2001-183094

(71)Applicant : TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD

(22)Date of filing : 18.06.2001

(72)Inventor : MUROOKA HIROBUMI  
KOBAYASHI IEYASU

## (54) BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a biaxially oriented polyester film useful as a base film of a magnetic recording medium which is not liable to generate an error due to a deviation of a track and which improves output characteristics in a linear track type large capacity digital data storage application having excellent elastic modulus, creep resistant characteristics and delamination resistance.

**SOLUTION:** The biaxially oriented polyester film comprises a copolymer polyethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate obtained by copolymerizing a dicarboxylic acid component mainly containing 2,6-naphthalenedicarboxylic acid as a main dicarboxylic acid component, ethyleneglycol as a main glycol component and a third component of 1 to 7 mol%. The polyester film satisfies conditions in which (1) a relation between a temperature expansion coefficient  $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) of a widthwise direction of the film and a humidity expansion coefficient  $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\%\text{RH}$ ) is  $20 < \alpha_t + 2\alpha_h < 45$ , and (2) a widthwise dimensional change before and after a process when a load of 32 MPa is applied in a longitudinal direction of the film and the film is treated at  $50^{\circ}\text{C}$  and 90%RH for 72 hours is 0.3% or less, and a film thickness is 3 to 7  $\mu\text{m}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-370276

(P2002-370276A)

(43) 公開日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	4 F 2 1 0
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
C 0 8 L 67:02		C 0 8 L 67:02	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-183094(P2001-183094)

(22) 出願日 平成13年6月18日 (2001. 6. 18)

(71) 出願人 301020226

帝人デュボンフィルム株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目1番1号

(72) 発明者 室岡 博文

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人デュボンフィルム株式会社相模原研究セ  
ンター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 弾性率、耐クリープ特性および耐デラミネーション性に優れ、リニアトラック方式の大容量デジタルデータストレージ用途において、トラックずれによるエラーが発生し難く、出力特性を向上させた磁気記録媒体のベースフィルムとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、第三成分を1~7モル%共重合させた共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートからなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、かつ、下記(1)~(2)の条件

(1) フィルムの幅方向の温度膨張係数 $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )と湿度膨張係数 $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\% \text{RH}$ )の関係が $20 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 45$

(2) フィルムの縦方向に32MPaの荷重をかけ、50 $^{\circ}\text{C}$ 、90%RHで72時間処理した時の処理前後の幅方向寸法変化が0.3%以下

を満足することを特徴とするフィルム厚み3~7 $\mu\text{m}$ の

二軸配向ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、第三成分を1~7モル%共重合させた共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートからなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、かつ、下記(1)~(2)の条件

(1) フィルムの幅方向の温度膨張係数 $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )と湿度膨張係数 $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\% \text{RH}$ )の関係が $20 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 45$

(2) フィルムの縦方向に32MPaの荷重をかけ、50℃、90%RHで72時間処理した時の処理前後の幅方向寸法変化が0.3%以下

を満足することを特徴とするフィルム厚み3~7 $\mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項2】 ポリエチレン-2, 6-ナフタレートからなるフィルムの少なくとも片面に、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、第三成分を1~7モル%共重合させた共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートからなるフィルムを積層させた二軸配向ポリエステルフィルムであって、かつ、下記(1)~(2)の条件

(1) フィルムの幅方向の温度膨張係数 $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )と湿度膨張係数 $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\% \text{RH}$ )の関係が $20 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 45$

(2) フィルムの縦方向に32MPaの荷重をかけ、50℃、90%RHで72時間処理した時の処理前後の幅方向寸法変化が0.3%以下

を満足することを特徴とするフィルム厚み3~7 $\mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項3】 共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの第三成分が4, 4'-ジフェニルジカルボン酸である、請求項1または2記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項4】 共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの第三成分がビスフェノールAのエチレンオキシド付加物である、請求項1または2記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項5】 縦方向のヤング率が横方向のヤング率より大きい、請求項1または2記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項6】 少なくとも片面の表面粗さ(WRa)が0.5~10nmである請求項1~5のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項7】 磁性層を設ける側の表面粗さ(WRa)が0.5~10nm、非磁性層側の表面粗さ(WRa)が1~20nmである請求項1乃至6のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項8】 デジタル記録方式の磁気記録媒体用であ

る請求項1乃至7のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項9】 リニア記録方式の磁気記録媒体用である請求項1乃至8のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項10】 塗布型磁気記録媒体用である請求項1乃至9のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項11】 強磁性金属薄膜型磁気記録媒体用である請求項1乃至10のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくは弾性率、寸法安定性および耐クリープ特性に優れ、フィルム同士のブロッキングが生じにくく、且つ磁気記録媒体としたときに電磁変換特性、走行耐久性に優れ、特にデジタルデータストレージ用に適した二軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルはその優れた物理的、化学的特性の故に、今日、繊維、フィルムあるいは樹脂成形品などの用途で広く使用されている。特に近年めざましい発展をとげているオーディオテープ、ビデオテープ、コンピューターテープあるいはフロッピー（登録商標）ディスクなどの磁気記録分野ではポリエチレンテレフタレートの二軸配向フィルムがベースフィルムとして好適に使用されている。

【0003】しかしながら、最近の電気および電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進むなかでベースフィルムに要求される特性はますます厳しくなっている。例えば磁気記録分野においては、長時間記録、小型化、軽量化を実現するためにはベースフィルムを薄くする必要があるが、同時に、より高弾性率にしてフィルムのスティフネスを維持することが重要である。このため、ベースフィルムの厚みが非常に薄い場合、従来のポリエチレンテレフタレートを用いたベースフィルムでは弾性率が不十分な場合が生じてきている。

【0004】ポリエチレンテレフタレートフィルムに対してポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムは優れた機械的特性、耐熱性、化学的特性、高いガラス転移温度(Tg)を有しており上記用途で好ましく用いられる。しかしながら、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムは通常のポリエチレンテレフタレートフィルムに比べて耐クリープ特性が劣る傾向がある（縦張力下の縦方向の伸びおよび幅方向の縮みが大きい）。このため、例えばポリエチレン-2, 6-ナフタレートの二軸延伸フィルムを高密度記録用途で使用する場合、耐クリ

ープ特性が悪い場合、高張力下に置かれると幅方向の縮みによってトラックずれを生じてしまう。

【0005】たとえば、QIC、DLT、更に高容量のスーパーDLT、LTO等、リニアトラック方式を採用するデータストレージ用途では、テープの高容量化を実現するために、トラックピッチを非常に狭くしており、テープ幅方向の寸法変化によって、トラックずれを引き起こし、エラーが発生するという問題をかかえている。これらの寸法変化は、温湿度変化によるものと、高張力下で高温高湿の状態で繰り返し走行させたときに生じる幅方向の経時収縮によるものとがある。この寸法変化が大きいと、トラックずれを引き起こし、電磁変換時のエラーが発生する。特に、後者の場合、テープ記録高容量化に伴ってテープ厚みを薄くすることにより顕著となり、この寸法変化の改善が新たな課題となっている。この幅方向の経時収縮は、ベースフィルムの縦方向ヤング率を大きくすることで良化できるが、他方ではポリマー特性と製膜性の点から、縦方向のヤング率を大きくすればする程、横方向のヤング率の上限は小さくなり、結果として、前者の温湿度変化による寸法変化が大きくなり、両者を両立させることが難しい状況にある。

【0006】また特に磁気記録の高密度化を達成しようとする平滑な表面のフィルムの場合には、フィルムをロールの状態に巻いた場合において、ブロッキングが起りやすい。ブロッキングしたロール状フィルムは耐デラミネーション性が悪いと、巻き出し時に破断することがあり、例えば破断しなくとも局所的なブロッキングによってポリエチレン-2、6-ナフタレートフィルムが接する面に物質転写し、テープにしたときにドロップアウトが生じる問題もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来のポリエチレン-2、6-ナフタレートフィルムの持つ問題点を解決し、高い弾性率を保持しつつ、耐クリープ特性を改善し、更に耐デラミネーション性を改善して、特にリニアトラック方式の大容量デジタルデータストレージ用途において、テープ幅の寸法変化によるトラックずれによるエラーが発生し難く、出力特性を向上させた磁気記録媒体のベースフィルムとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、2、6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、第三成分を1〜7モル%共重合させた共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートからなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、かつ、下記(1)〜(2)の条件

【0009】(1) フィルムの幅方向の温度膨張係数 $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) と湿度膨張係数 $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\%$

RH) の関係が  $20 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 45$

【0010】(2) フィルムの縦方向に32MPaの荷重をかけ、50℃、90%RHで72時間処理した時の処理前後の幅方向寸法変化が0.3%以下を満足することを特徴とするフィルム厚み3〜7 $\mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムである。

【0011】本発明の好ましい実施態様は、ポリエチレン-2、6-ナフタレートからなるフィルムの少なくとも片面に、2、6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、第三成分を1〜7モル%共重合させた共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートからなるフィルムを積層させた二軸配向ポリエステルフィルムであって、かつ、下記(1)〜(2)の条件

【0012】(1) フィルムの幅方向の温度膨張係数 $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) と湿度膨張係数 $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\%$  RH) の関係が  $20 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 45$

【0013】(2) フィルムの縦方向に32MPaの荷重をかけ、50℃、90%RHで72時間処理した時の処理前後の幅方向寸法変化が0.3%以下を満足することを特徴とするフィルム厚み3〜7 $\mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムである。そして、本発明は更に好ましい態様として、共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートの第三成分が4、4'-ジフェニルジカルボン酸である上記の二軸配向ポリエステルフィルム、共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートの第三成分がビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物である上記の二軸配向ポリエステルフィルム、縦方向のヤング率が横方向のヤング率より大きい上記の二軸配向ポリエステルフィルム、少なくとも片面の表面粗さ(WRa)が0.5〜10nmである上記の二軸配向ポリエステルフィルム、磁性層を設ける側の表面粗さ(WRa)が0.5〜10nm、非磁性層側の表面粗さ(WRa)が1〜20nmである上記の二軸配向ポリエステルフィルム、デジタル記録方式の磁気記録媒体用である上記の二軸配向ポリエステルフィルム、リニア記録方式の磁気記録媒体用である上記の二軸配向ポリエステルフィルム、塗布型磁気記録媒体用である上記の二軸配向ポリエステルフィルム、強磁性金属薄膜型磁気記録媒体用である上記の二軸配向ポリエステルフィルムを含む。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】[ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体] 本発明において二軸配向ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、第三成分を1〜7モル%共重合させたポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体である。この第三成分は、2、6-ナフタレンジカルボン酸およびエチレングリコール以外の成分であり、例えばテレフタル酸、

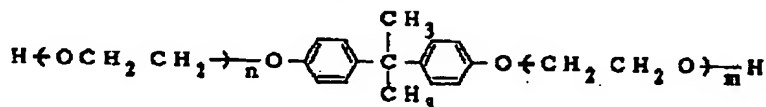
イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAの

エチレンオキシド付加物、p-キシリレングリコール等を挙げることができる。これらの中、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物が特に好ましい。

【0016】ここで、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物とは下記式で示される化合物である。

【0017】

【化1】



(ただし、 $n+m=2\sim 10$ の数、好ましくは約4の数である) 前記第三成分の共重合割合は、全ジカルボン成分当り1~7モル%であり、2~5モル%であることが好ましい。第三成分の共重合割合が1モル%未満であると耐クリープ性、耐ブロッキング性の改良効果が発現せず、7モル%を超えるとヤング率が低下し、縦方向に荷重をかけて湿熱処理したときの幅収縮が大きくなり、温湿度膨張係数が共に増大してトラックずれによるエラーが発生しやすくなる。

【0018】[不活性微粒子]本発明において用いるポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートには、必要に応じ、安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤等の添加剤を含有させることができる。

【0019】特にフィルム表面を粗面にしてフィルムの滑り性を改良するために、滑剤として不活性固体微粒子を含有させることは好ましい。かかる不活性固体微粒子としては、好ましくは(1)二酸化ケイ素(水和物、ケイ砂、石英等を含む)；(2)アルミナ；(3)SiO<sub>2</sub>分を30重量%以上含有するケイ酸塩(例えば非晶質あるいは結晶質の粘土鉱物、アルミノシリケート(焼成物や水和物を含む)、温石綿、ジルコン、フライアッシュ等)；(4)Mg、Zn、Zr、及びTiの酸化物；

(5)Ca、及びBaの硫化物；(6)Li、Na、及びCaのリン酸塩(1水素塩や2水素塩を含む)；

(7)Li、Na、及びKの安息香酸塩；(8)Ca、Ba、Zn、及びMnのテレフタル酸塩；(9)Mg、Ca、Ba、Zn、Cd、Pb、Sr、Mn、Fe、Co、及びNiのチタン酸塩；(10)Ba、及びPbのクロム酸塩；(11)炭素(例えばカーボンブラック、グラファイト等)；(12)ガラス(例えばガラス粉、ガラスビーズ等)；(13)Ca、及びMgの炭酸塩；

(14)ホタル石及び(15)ZnSが例示される。更に好ましくは、二酸化ケイ素、無水ケイ酸、含水ケイ酸、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム(焼成物、水和物等を含む)、燐酸1リチウム、燐酸3リチウム、燐酸ナトリウム、燐酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化

チタン、安息香酸リチウム、これらの化合物の複塩(水和物を含む)、ガラス粉、粘土(カオリン、ベントナイト、白土等を含む)、タルク、炭酸カルシウム等が例示される。特に好ましくは、二酸化ケイ素、酸化チタン、炭酸カルシウムが挙げられる。

【0020】これらは2種以上を用いてもよく、その際平均粒径の異なるものを、同量又は異なる量で添加してもよい。かかる微粒子の平均粒径は0.05~0.8μmであることが好ましく、添加量はポリエステル全重量に対して0.01~0.5重量%であることが好ましい。ただし、積層フィルムとして使われる場合は、片方の層には、不活性微粒子は含まなくても良い。

【0021】[ポリマーの製造]本発明において用いられるポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは、通常熔融重合法によって公知の方法で製造することができる。

【0022】例えば、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとをエステル化反応させ、或いはジメチル-2, 6-ナフタレートとエチレングリコールとをエステル交換反応させ、次いで反応生成物を減圧下重縮合反応させて所定重合度のポリマーとする方法で製造することができる。

【0023】また共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは第三成分例えば4, 4'-ジフェニルジカルボン酸又はビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を所定割合用いた以外はポリエチレン-2, 6-ナフタレートの製造法と同様にして製造することができる。その際、触媒を用いることが好ましく、また他の添加剤を添加することができる。

【0024】ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートや共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの固有粘度は0.45~0.90であることが好ましい。

【0025】[皮膜層]本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、少なくとも片面に皮膜層を有してもよい。

該皮膜層は水溶性樹脂又は水分散性樹脂から構成されることが好ましい。かかる水溶性樹脂又は水分散性樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を例示することができる。これらのうちでも、芯層のポリエステル樹脂に対する密着性、突起保持性、易滑性などの点から、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル-ポリエステル樹脂が好ましい。これらは単一重合体でも共重合体でもよく、また混合物でも差支えない。これらの中水分散性樹脂が好ましい。

【0026】前記水溶性又は水分散性のアクリル樹脂は、例えばアクリル酸エステル（アルコール残基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等を例示できる）；メタクリル酸エステル（アルコール残基は上記と同じ）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の如きヒドロキシ含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*、*N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド等の如きアミド基含有モノマー；*N*、*N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*、*N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート等の如きアミノ基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等の如きエポキシ基含有モノマーの1種以上を主成分とし、例えばスチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びこれらの塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等の如きスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー；クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びこれらの塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等の如きカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の無水物を含有するモノマー；その他ビニルイシアネート、アリルイシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル等の単量体の1種以上を副成分とする組合せから造られたものが好ましく、さらにアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体の如き（メ

タ）アクリル単量体の成分が50モル%以上含まれているものが好ましく、特にメタクリル酸メチルやメタクリル酸エチルの成分を含有しているものが好ましい。

【0027】水溶性又は水分散性のアクリル樹脂は分子内の官能基で自己架橋することができるし、メラミン樹脂やエポキシ化合物等の架橋剤を用いて架橋することもできる。

【0028】前記水溶性又は水分散性のポリエステル樹脂を構成する酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1，4-シクロヘキサジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、コハク酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩等の多価カルボン酸を例示することができる。また、ヒドロキシ化合物成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1，4-シクロヘキサジメタノール、*p*-キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドグリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロパン酸カリウム等の多価ヒドロキシ化合物を例示することができる。これらの化合物から常法によってポリエステル樹脂をつくることができる。水性塗料をつくる点からは、5-ナトリウムスルホイソフタル酸成分又はカルボン酸塩基を含有する水性ポリエステル樹脂を用いるのが好ましい。かかるポリエステル樹脂は分子内に官能基を有する自己架橋型とすることができるし、メラミン樹脂、エポキシ樹脂のような硬化剤を用いて架橋することもできる。

【0029】上記の水溶性又は水分散性のアクリル-ポリエステル樹脂は、アクリル変性ポリエステル樹脂とポリエステル変性アクリル樹脂とを含有する意味で用いており、アクリル樹脂成分とポリエステル樹脂成分とが互いに結合したものであって、例えばグラフトタイプ、ブロックタイプ等を包含する。アクリル-ポリエステル樹脂は、例えばポリエステル樹脂の両端にラジカル開始剤を付加してアクリル単量体の重合を行わせたり、ポリエステル樹脂の側鎖にラジカル開始剤を付加してアクリル単量体の重合を行わせたり、あるいはアクリル樹脂の側鎖に水酸基を付け、末端にイシアネート基やカルボキシル基を有するポリエステルと反応させて樹形ポリマーとする等によって製造することができる。

【0030】皮膜層には、不活性粒子を配合してもよい

が、配合される不活性粒子の材料としては、ポリスチレン、ポリスチレンジビニルベンゼン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート共重合架橋体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ベンゾグアナミン樹脂等の如き有機質、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、カオリン、タルク、グラファイト、炭酸カルシウム、長石、二硫化モリブデン、カーボンブラック、硫酸バリウム等の如き無機質のいずれを用いてもよい。

【0031】また内外部のそれぞれの性質が異なる物質で構成される多層構造のコアシェル型粒子を用いてもよい。

【0032】不活性粒子が含有される場合、不活性微粒子の平均粒径は5~100nm、好ましくは10~50nmである。更に粒度分布が均一であるものが好ましい。平均粒径が5nmを下まわると滑り性が悪化する。一方、平均粒径が100nmを超えると、粒子の脱落が発生し、耐削れ性が悪化する。また、磁気ヘッドとのスペーシングが大きくなり高密度記録型の磁気記録媒体として供することが困難となる。

【0033】不活性粒子は、皮膜層の表面突起頻度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$  個/mm<sup>2</sup> となる量を呈するように皮膜層中に含有される。この表面突起頻度が $1 \times 10^6$  個/mm<sup>2</sup> 未満では磁気記録媒体としたときの走行耐久性が不足する。他方 $1 \times 10^9$  個/mm<sup>2</sup> を超えると電磁変換特性に悪影響を及ぼす。好ましい表面突起頻度は $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$  個/mm<sup>2</sup>、さらに好ましくは $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  個/mm<sup>2</sup>、特に好ましくは $3 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$  個/mm<sup>2</sup> である。

【0034】かかる皮膜層は、前記した共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートからなるフィルムの少なくとも片面に、不活性粒子および水溶性もしくは水分散性の樹脂を含む塗液を塗布し、乾燥することで形成することができる。その際、前記フィルムは二軸配向フィルムであっても良く、また一軸配向フィルムや未延伸フィルムであっても良い。後者の場合は、塗液の塗布後二軸配向フィルムとする延伸処理を行う。

【0035】この塗液の固形分濃度は0.2~10重量%、さらには0.5~5重量%、特に0.7~3重量%であることが好ましい。そしてこの塗液には所望により他の成分、例えば界面活性剤、安定剤、分散剤、UV吸収剤、増粘剤等を添加することができる。

【0036】【フィルム厚み】本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、全体の厚みが3~7μm、好ましくは3~6μmである。この厚みが7μmを超えると、テープ厚みが厚くなりすぎ、例えばカセットに入れるテープ長さが短くなり、十分な磁気記録容量が得られない。一方、3μm未満では、縦方向の荷重に対して耐えきれなくなり、伸長が大きくなる。また、積層フィル

ムの場合、共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレート

の厚みは、全体の50%以上が必要である。  
【0037】【膨張係数】本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム幅方向の温度膨張係数 $\alpha_t$  ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )と湿度膨張係数 $\alpha_h$  ( $\times 10^{-6}/\%$  RH)の関係が $20 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 45$ であり、好ましくは $25 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 40$ 、特に好ましくは $30 \leq (\alpha_t + 2\alpha_h) \leq 40$ である。 $(\alpha_t + 2\alpha_h)$ の値が45より大きいと、温湿度変化による寸法変化が大きくなり、トラックずれを引き起こし、記録・再生のエラーを発生させるようになる。また、20より小さいと高温高湿下での繰り返し走行時のトラックずれが大きくなる。

【0038】このような膨張係数を得るためには、第3成分として共重合される成分を1~7モル%とし、十分な延伸配向を縦方向と共に幅方向にも与え、十分な結晶化処理を行う。

【0039】【荷重下温湿度処理による幅寸法変化】本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、12.65mm幅のフィルムの縦方向に32MPaの荷重をかけ、温度50℃、湿度90%RHで72hr処理したとき、処理前後の幅方向の寸法変化が0.3%以下である。好ましくは0.25%以下、特に好ましくは0.2%以下である。この寸法変化が0.3%より大きいと、高張力下かつ高温高湿の状態で、テープを繰り返し走行させたとき、幅方向の寸法変化が大きくなり、トラックずれを引き起こし、記録・再生のエラーを発生させるようになる。

【0040】荷重下温湿度処理による幅寸法変化を上記の範囲に収めるためには、第3成分として共重合される成分を1~7モル%とし、十分な延伸配向を特に縦方向に与え、十分な結晶化処理を行う。

【0041】【ヤング率】本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、縦方向のヤング率が6GPa以上、さらには7GPa以上、特に8GPa以上であることが好ましい。縦方向のヤング率が6GPa未満であると、磁気テープの縦方向強度が弱くなり、記録・再生時に縦方向に強い力がかかると、容易に破断してしまう。

【0042】また、フィルム横方向のヤング率は4GPa以上、さらには5GPa以上、特に6GPa以上であることが好ましい。横方向のヤング率が4GPa未満であると、リニアトラック方式の磁気テープとした場合、温湿度変化時の幅方向の寸法変化が大きくなり、トラックずれによる記録・再生のエラーが発生しやすい。

【0043】また、前記二軸配向ポリエステルフィルムは縦方向のヤング率と横方向のヤング率の和が10~20GPa、更には12~16GPaであることが好ましい。

【0044】さらに、リニアトラック方式の磁気テープ用として供する場合、縦方向の伸びを少なくする点か



ら、縦方向のヤング率が横方向のヤング率より大きいことが好ましい。

【0045】縦方向のヤング率と横方向のヤング率の和が10GPa未満であると、磁気テープの強度が弱くなり、テープが容易に破断することがあり、また温湿度変化時の寸法変化が大きくなり、トラックずれによる記録・再生のエラーが発生し、満足し得る高密度磁気媒体が得られない。一方、20GPaを超えると、フィルム製膜時、延伸倍率が高くなり、フィルム破断が多発し、製品歩留りが低下する。

【0046】[表面粗さ]本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、単層フィルムでも積層フィルムでも良い。そして、これらフィルムの磁性層を設ける側の表面粗さWRa(中心面平均粗さ)は0.5~10nm、さらには1~10nm、特に2~8nmであることが好ましい。かつまた、WRz(10点平均粗さ)は30~250nm、さらには30~200nm、特に30~150nmであることが好ましい。この表面粗さWRaが10nmより大きい、あるいはWRzが150nmより大きいと、磁性層の表面が粗くなり、満足し得る電磁変換特性が得られなくなる。一方、この表面粗さWRaが0.5nm未満、あるいはWRzが30nmより未満であると、表面が平坦になりすぎ、パスロールまたカレンダーでの滑りが悪くなり、しわが発生し、磁性層を均一に塗布できなくなり、またうまくカレンダーをかけられなくなってしまう。

【0047】前記二軸配向ポリエステルフィルムの非磁性層側(例えば、バックコート層塗布側)の表面粗さWRa(中心面平均粗さ)、WRz(10点平均粗さ)は単層フィルムの場合、前記した磁性層を設ける側の表面粗さWRa、WRzと実質的に同じである。そしてこの場合、表面粗さWRa、WRzの値は電磁変換特性と走行性を満足させる点から選択される。

【0048】また積層フィルムの場合、非磁性層側のフィルム表面粗さWRa(中心面平均粗さ)は1~20nm、さらには5~15nm、特に8~12nmであることが好ましい。かつまた、WRz(10点平均粗さ)は100~300nm、さらには100~200nm、特に150~200nmであることが好ましい。この表面粗さWRaが20nmより大きい、あるいはWRzが300nmより大きいと、平坦層(磁性層)側表面への突起の突き上げ、また磁気テープ巻取時の磁性層表面への表面凹凸の転写が大きくなり、磁性層面が粗れ、満足し得る電磁変換特性が得られなくなる。一方、この表面粗さWRaが1nm未満、あるいはWRzが100nm未満であると、フィルムの滑りが悪くなり、あるいはエアースクイズ性が悪くなり、フィルムスリット時、ブツが発生し、あるいは縦シワが発生し、満足し得る巻取性が得られない。

【0049】前記表面粗さWRa、WRzは、フィルム

中に不活性微粒子、例えば、周期律表第IIA、第IIB、第IVA、第IVBの元素を含有する無機微粒子(例えば、カオリン、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など)、架橋シリコーン樹脂、架橋ポリスチレン、架橋アクリル樹脂粒子等の如き耐熱性の高いポリマーよりなる微粒子などを含有させることで、あるいは微細凹凸を形成する表面処理例えば易滑塗剤のコーティング処理によって調整することができる。

【0050】単層フィルムに不活性微粒子を含有させる場合、微粒子の平均粒径は0.05~0.8 $\mu$ m、さらには0.1~0.6 $\mu$ mであることが好ましく、特に0.1~0.4 $\mu$ mであることが好ましい。またこの量は0.001~1.0重量%(対ポリマー)、さらには0.01~0.5重量%(対ポリマー)であることが好ましく、特に0.02~0.3重量%(対ポリマー)であることが好ましい。積層フィルムの場合、非磁性面側に不活性粒子が含有されていれば、磁性面側には、不活性粒子は含有されていなくても良い。

【0051】フィルム中に含有させる不活性粒子は単成分系でも多成分系でも良いが、特に非磁性層側のポリマーには、テープの電磁変換特性とフィルムの巻取性の両立から、二成分系あるいは、それ以上の多成分系の不活性粒子を含有させることが好ましい。フィルム表面のWRaの調整は、微粒子の平均粒径、添加量を上記の範囲から適宜選択することで行うと良い。

【0052】WRzは微粒子の粒径分布をシャープにする、或るいは粗大粒子を除去する等の手段を用いることで調整するのが好ましい。

【0053】[層構成]本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、単層フィルムでも、積層フィルムでも良いが、テープの電磁変換特性とフィルムの巻き取性を両立させるのが容易である点からは、積層フィルムの方がより好ましい。この積層フィルムとしては、二軸配向ポリエチレン-2、6-ナフタレートフィルムの少なくとも片面に、2,6-ナフタンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とし、前述の第三成分を2~7モル%共重合させたポリエステルを積層したものである。

【0054】[フィルムの製造]本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、従来から知られている方法に準じて製造することができる。

【0055】例えば、共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレートフィルムが単層の場合、まず前記共重合ポリエチレン-2、6-ナフタレートを口金よりポリマー融点(Tm)+20℃~(Tm+70)℃の温度でフィルム状に押出した後、10~90℃で急冷固化し未延伸フィルムを得る。

【0056】しかる後に、該未延伸フィルムを常法に従って一軸方向(縦方向又は横方向)に(Tg-10)~(Tg+70)℃の温度(但し、Tg:ポリマーのガラ



ス転移温度)において3.0~8.0倍の倍率、好ましくは4.0~7.5倍の倍率で延伸し、次いで要すれば皮膜層を形成する塗液をフィルムに塗布し、その後前記方向とは直角方向に $T_g \sim (T_g + 70)^\circ\text{C}$ の温度において2.5~7.5倍の倍率、好ましくは3.0~7.0倍の倍率で延伸する。更に必要に応じて縦方向及び/又は横方向に再度延伸してもよい。即ち、2段、3段、4段、或いは多段の延伸を行うとよい。全延伸倍率は、面積延伸倍率として通常9倍以上、好ましくは12~35倍、更に好ましくは15~32倍である。更に引き続いて、二軸配向フィルムを $(T_g + 70) \sim (T_m - 10)^\circ\text{C}$ の温度、例えば180~250℃で熱固定結晶化することによって優れた寸法安定性が付与される。なお、熱固定時間は1~60秒間が好ましい。

【0057】共押し出し法による積層フィルムの場合、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートが片面または両面に共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレートが積層されるようにダイ内で積層してからフィルム状に押し出し、好ましくは融点( $T_m:^\circ\text{C}$ )ないし $(T_m + 70)^\circ\text{C}$ の温度で押し出し、または二種以上の溶融ポリエステルをダイから押し出した後に積層し、急冷固化して積層未延伸フィルムとし、ついで単層フィルムの場合と同じ方法、条件で二軸延伸、熱処理を行って積層二軸配向フィルムとする。

【0058】〔磁気記録媒体〕本発明の二軸配向ポリエステルフィルムを用いて磁気記録媒体を製造することができる。その実施態様は、例えば以下のとおりである。

【0059】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムまたは塗膜層の表面に、鉄または鉄を主成分とする針状微細磁性粉(メタル粉)を、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体などのバインダーに均一に分散し、磁性層厚みが $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ となるように塗布し、さらに必要により、磁性層面の反対側の表面に公知の方法でバックコート層を設けることにより、特に短波長領域での出力、 $S/N$ 、 $C/N$ などの電磁変換特性に優れ、ドロップアウト、エラーレートの少ない高密度記録用メタル塗布型磁気記録媒体とすることができる。

【0060】また、必要に応じて、フィルム層または塗膜層の上に、該メタル粉含有磁性層の下地層として微細な酸化チタン粒子などを含有する非磁性層を磁性層と同様の有機バインダー中に分散、塗設することもできる。このメタル塗布型磁気記録媒体は、アナログ映像信号記録用として、8ミリ方式ビデオ、Hi8方式、ベータカムSP、W-VHS用等、およびデジタル映像信号記録用として、DVC Pro、デジタルベータカム、D2、D3、D5、ベータカムSX等、さらにデジタルデータ記録用として、DLT、LTO、3570、3590、9840、9940、データ8mm、DDS、等の磁気テープ媒体として極めて有用である。

【0061】さらに、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムまたは塗膜層の表面に、酸化鉄または酸化クロムなどの針状微細磁性粉、またはバリウムフェライトなどの板状微細磁性粉をポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体などのバインダーに均一に分散し、磁性層厚みが $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ となるように塗布し、さらに必要により、磁性層の反対側の表面に公知の方法でバックコート層を設けることにより、特に短波長領域での出力、 $S/N$ 、 $C/N$ などの電磁変換特性に優れ、ドロップアウト、エラーレートの少ない高密度記録用酸化物塗布型磁気記録媒体とすることができる。

【0062】また、必要に応じて、AまたはBの上に、該磁性粉含有磁性層の下地層として微細な酸化チタン粒子などを含有する非磁性層を磁性層と同様の有機バインダー中に分散し、塗設することもできる。この酸化物塗布型磁気記録媒体は、デジタルデータ記録用として、QIC、TRAVAN等の高密度酸化物塗布型磁気記録媒体として有用である。

【0063】さらにまた、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムまたは塗膜層の表面に、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法により、鉄、コバルト、クロム、または、これらを主成分とする合金もしくは酸化物よりなる強磁性金属薄膜層を形成し、また、その表面に、目的、用途、必要に応じて、ダイヤモンドカーボン(DLC)などの保護層、含フッ素カルボン酸系潤滑層を順次設け、さらに必要により、磁性層の反対側の表面に公知の方法でバックコート層を設けることにより、特に短波長領域での出力、 $S/N$ 、 $C/N$ などの電磁変換特性に優れ、ドロップアウト、エラーレートの少ない高密度記録用蒸着型磁気記録媒体とすることができる。この蒸着型磁気記録媒体は、アナログ映像信号記録用として、Hi8方式ビデオ、デジタル映像信号記録用として、デジタルビデオカセット(DVC)、DVcam等、デジタルデータ記録用として、Manmoth、AIT等の磁気テープ媒体として極めて有用である。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、本発明において用いた測定法は次の通りである。また「部」は重量部を意味する。

【0065】(1) 不活性粒子の平均粒径  
島津製作所製CP-50型セントリフュグルパーティクルサイズアナライザー(Centrifugal Particle Size Analyzer)を用いて測定する。得られる遠心沈降曲線を基に算出した各粒径の粒子とその存在量との積算曲線から、50マスパーセントに相当する粒径「等価球直径」を読み取り、この値を上記平均粒径とする(「粒度測定技術」日刊工業新聞発行、1975年、頁242~247参照)。

## 【0066】(2) ヤング率

フィルムを試料幅10mm、長さ15cmに切り、チャック間100mmにして引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分でインストロンタイプの万能引張試験装にて引張り、得られる荷重—伸び曲線の立上り部の接線よりヤング率を計算する。

## 【0067】(3) 表面粗さ (WRa, WRz)

WYKO社製非接触式三次元粗さ計 (NT-2000) を用いて測定倍率25倍、測定面積246.6 $\mu$ m $\times$ 187.5 $\mu$ m (0.0462mm<sup>2</sup>) の条件にて、測定数 (n) 10以上で測定を行ない、該粗さ計に内蔵された表面解析ソフトにより、中心面平均粗さ (WRa)、および10点平均粗さ (WRz) を求める。

## 【0068】(A) 中心面平均粗さ (WRa)

## 【0069】

【数1】

$$WRa = \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n |Z_{jk} - \bar{Z}| / mn$$

ここで  $\bar{Z} = \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n Z_{jk} / mn$  である。

【0070】ただし、 $Z_{jk}$  は測定方向 (246.6 $\mu$ m)、それと直行する方向 (187.5 $\mu$ m) をそれぞれm分割、n分割したときの各方向のj番目、k番目の位置における三次元粗さチャート上の高さである。

## 【0071】(B) 10点平均粗さ (WRz)

ピーク (HP) の高い方から5点と谷 (HV) の低い方から5点を取り、その平均粗さをWRzとする。

## 【0072】

【数2】  $WRz = \{ (Hp_1 + Hp_2 + Hp_3 + Hp_4 + Hp_5) - (Hv_1 + Hv_2 + Hv_3 + Hv_4 + Hv_5) \} / 5$

【0073】(4) 温度膨張係数 ( $\alpha_t \times 10^{-6} / ^\circ C$ )

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空理工製 TMA3000にセットし、窒素雰囲気下、60 $^\circ$ Cで30分前処理し、その後室温まで降温させる。その後25 $^\circ$ Cから70 $^\circ$ Cまで2 $^\circ$ C/分で昇温し、各温度でのサンプル長を測定し、次式より温度膨張係数 ( $\alpha_t \times 10^{-6}$ ) を算出する。

## 【0074】

【数3】  $\alpha_t = \{ (L_2 - L_1) / (L_1 \times \Delta T) \} \times 10^6 + 0.5$  (注)

ここで、 $L_1$  : 40 $^\circ$ C時のサンプル長 (mm)

$L_2$  : 60 $^\circ$ C時のサンプル長 (mm)

$\Delta T$  : 20 (= 60 - 40 $^\circ$ C)

注：石英ガラスの温度膨張係数 ( $\times 10^{-6}$ )

である。

【0075】(5) 湿度膨張係数 ( $\alpha_h \times 10^{-6} / \% RH$ )

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空理工製 TMA3000にセットし、窒素雰囲気下から、湿度30%RH、及び湿度70

%RHの一定に保ち、その時のサンプルの長さを測定し、次式にて湿度膨張係数を算出する。

## 【0076】

【数4】  $\alpha_h = \{ (L_2 - L_1) \times / (L_1 \times \Delta H) \} \times 10^6$

ここで、 $L_1$  : 湿度30%RH時のサンプル長 (mm)

$L_2$  : 湿度70%RH時のサンプル長 (mm)

$\Delta H$  : 40 (= 70 - 30%RH)

である。

## 【0077】(6) フィルムの縦方向荷重印加後の幅方向の残留収縮

12.65mmにスリットしたフィルムを温度25 $^\circ$ C、湿度50%の雰囲気下において24時間調湿し、この状態でフィルムの片側 (もう一方は固定) に単位断面積当たりの荷重が、28MPaとなるように重りをつけ、そのときのフィルムの幅 ( $L_1$ ) をキーエンス製レーザー外径測定器 (本体：3100型、センサー：3060型) にて測定する。その後、50 $^\circ$ C $\times$ 90%RHの高湿高湿下で、片側 (もう一方は固定) に28MPaになるように重りをつけたまま、72hr (3日間) 処理した後、重りを取り外し、温度25 $^\circ$ C、湿度50%の雰囲気下で24時間調湿した後、再び、フィルムの片側 (もう一方は固定) に28MPaになるような重りをつけ、そのときのフィルムの幅 ( $L_2$ ) をキーエンス製レーザー外径測定器 (本体：3100型、センサー：3060型) にて測定する。

【0078】上記で測定した温湿度処理前後の寸法より、荷重下温湿度処理前後の幅寸法変化 ( $\alpha_W$ ) は、次式より算出する。

## 【0079】

【数5】

$\alpha_W = \{ (L_2 - L_1) \times / L_1 \} \times 100 (\%)$

## 【0080】(7) ジエチレングリコール (DEG) の含有量

抱水ヒドラジンを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィーにより定量した。ガスクロマトグラフィーには日立製作所製263-70型を用いた。

## 【0081】(8) 耐ブロッキング性評価

幅40mm $\times$ 40mmの大きさにフィルムを切り出し、40 $^\circ$ C、80%の雰囲気下で3時間調湿する。このフィルムを100枚重ねて、一對の金属板ではさんだ後、プレス機により所定の圧力10 (kgf/cm<sup>2</sup>)、温度40 $^\circ$ Cで1時間プレスする。これらのフィルムは、フィルム同士がブロッキングする場合があります、次の尺度でブロッキング性を評価した。

◎：各フィルムは、ブロッキングしておらず、デラミネーション無しに剥離ができる。

○：一部 (10%以内) 軽いデラミネーションが発生している。

△：全体的にデラミネーションが発生している。

×：ブロッキングがひどく、剥離できない。

【0082】(9)トラックずれ(エラーレート)

下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソシアネート化合物(バイエル社製のデスモジュールL)5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成：

針状Fe粒子	100重量部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (積水化学製エスレック7A)	15重量部
熱可塑性ポリウレタン樹脂	5重量部
酸化クロム	5重量部
カーボンブラック	5重量部
レシチン	2重量部
脂肪酸エステル	1重量部
トルエン	50重量部
メチルエチルケトン	50重量部
シクロヘキサノン	50重量部

この磁性塗料を二軸配向ポリエステルフィルムまたは塗布層の表面に塗布厚さ0.5 $\mu$ mとなるように塗布し、次いで2500ガウスの直流磁場中で配向処理を行ない、100℃で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理(線圧2000N/cm、温度80℃)を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを55℃のオープン中に3日間放置した。

【0083】さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ1 $\mu$ mに塗布し、乾燥させた後、6.35mm(=1'/4)に裁断し、磁気テープを得て、QICカセットにローディングし、カセットテープを得た。

バックコート層塗料の組成：

カーボンブラック	100重量部
熱可塑性ポリウレタン樹脂	60重量部
イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業社製コロネートL)	18重量部
シリコンオイル	0.5重量部
メチルエチルケトン	250重量部
トルエン	50重量部

このカセットテープを用いて、メディアロジック社製ML4500B、QIC用システムを用いて、下記条件にてエラーレートを測定する。

【0084】Current = 15.42mA  
Frequency : 0.25MHz  
Location = 0  
Threshold : 40.0  
Bad/Good/MAX : 1 : 1 : 1  
Tracks : 28

尚、エラーレート数は、測定したトラック数(=28)の平均値で表わす。

【0085】条件1および条件2の測定は次のように行

う。

【0086】条件1：10℃、10%RHの温湿度下で記録した後45℃、80%RHの温湿度下で再生し、温湿度変化により発生するトラックずれをエラーレートの増加の有無で測定する。

【0087】条件2：25℃、50%RHの温湿度下で記録した後40℃、60%RHの温湿度下で60時間繰り返し走行させ、25℃、50%RHの温湿度下に戻し、24時間保持した後、記録を再生し、比較的高温高湿度下での走行による幅収縮により発生するトラックずれをエラーレートの増加の有無で測定する。

【0088】評価基準は次の通りである。

◎：トラックずれによるエラーレートの増加無し

○：エラーレートの増加は有るが、実用上問題無し

×：エラーレートが著しく多く、実用上問題あり

【0089】[実施例1] 平均粒径0.4 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子を0.02重量%および平均粒径0.1 $\mu$ mの球状シリカ粒子を0.2重量%含有する表1に示す共重合ポリエチレン-2，6-ナフタレート180℃で5時間乾燥した後、押出機ホッパーに供給し、300℃で熔融し、T型押出ダイを用いて押出し、表面仕上げ0.3S、表面温度60℃に保持したキャストイングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。

【0090】この未延伸フィルムを125℃にて予熱し、更に低速、高速のロール間で14mm上方より830℃の表面温度の赤外線ヒーターにて加熱して5.1倍に延伸し、急冷し、続いてステンターに供給し、125℃にて横方向に4.8倍延伸した。さらに引き続いて220℃で3秒間熱固定した後、190℃にて横方向に1.0%弛緩処理し、厚み4.5 $\mu$ mの二軸配向フィルムを得た。

【0091】得られたフィルム及び上述の方法で作成した磁気テープの特性を表1に示す。この表から明らかに、耐ブロッキング性が良好であり、トラックずれが小さい。

【0092】[実施例2、3] 表1に示す粒子を含有した共重合ポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムを実施例1に準じて表1に示す条件で作成した。得られたフィルム及びテープの特性を表1に示す。実施例1と同様に良好な結果が得られた。

【0093】[実施例4] ポリエチレン-2，6-ナフタレートの両側に共重合ポリエチレン-2，6-ナフタレートが積層されるように各々のポリマーを2台の押出し機で熔融し、3層ダイの両表層に共重合ポリマーを、ホモポリマーを中層に配し、押出した。以下は表1に示す条件で4.5 $\mu$ mの二軸配向フィルムを得た。共重合ポリエチレン-2，6-ナフタレートの層とポリエチレン-2，6-ナフタレートの層は、それぞれ1.5 $\mu$ m/1.5 $\mu$ m/1.5 $\mu$ mであった。

【0094】[実施例5] ポリエチレン-2，6-ナフ

タレート片側に共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレートが積層されるように各々のポリマーを2台の押出し機で溶融し、2層ダイにて、積層させ、未延伸フィルムを得た。その後、表1に示す条件で4.5  $\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。共重合ポリエチレン-2, 6-ナフタレートの層とポリエチレン-2, 6-ナフタレートの層は、それぞれ3  $\mu\text{m}$ /1.5  $\mu\text{m}$ であった。製膜工程の縦延伸後に下記の塗液を塗布し、皮膜層を形成せしめた。

塗布層（磁性層形成面）

・樹脂；共重合ポリエステル（テレフタル酸/イソフタル酸/5-ナトリウムスルホイソフタル酸//エチレングリコール/ビスフェノールA・プロピオンオキサイド2モル付加体=97/1/2//60/40）80部・不活性粒子；アクリル粒子（平均粒径40 nm）5部・界面活性剤；日本油脂製イニオンNS-240 15部・厚み（乾燥後）；10 nm

塗膜層の表面に、真空蒸着法によりコバルト100%の強磁性薄膜を0.2  $\mu\text{m}$ の厚みになるように2層（各層厚約0.1  $\mu\text{m}$ ）形成し、その表面に、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜、さらに含フッ素カルボン酸系潤滑層を順次設け、磁性層とした。バックコートは実施例1と同様にした。磁気テープとして評価し、その結果を表1に示す。実施例1と同様に良好な結果が得られた。

【0095】【実施例6】押し出し機の吐出量を調整して、厚み3.5  $\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た以外は、実施例1と同様にした。その結果を表1に示す。

【0096】【比較例1】ポリエステルの共重合成分を含有しないポリエチレン-2, 6-ナフタレートとして表1に示す条件で製膜した。実施例1と同様に磁気テープを作成評価した。このフィルムは、耐ブロッキング性が不良であり、磁気テープとしてトラックずれ（条

件2）が不良であった。

【0097】【比較例2】ポリエステルの製造において、共重合成分である4, 4'-ジフェニルジカルボン酸の量を9モル%として表1に示す条件で製膜した。実施例1と同様に磁気テープを作成評価した。このフィルムは、耐ブロッキング性は良好であったが、ヤング率が低く、また縦荷重下湿熱処理後の幅収縮が大きく、トラックずれ（条件2）が不良であった。

【0098】【比較例3】実施例1と同様に、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを125℃にて予熱し、更に低速、高速のロール間で14 mm上方より830℃の表面温度の赤外線ヒーターにて加熱して5.1倍に延伸し、急冷し、続いてステンターに供給し、125℃にて横方向に4.8倍延伸した。さらに引き続いて190℃で3秒間熱固定した後、170℃にて横方向に1.0%弛緩処理し、厚み4.5  $\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。

【0099】得られたフィルム及び上述の方法で作成した磁気テープの特性を表1に示す。縦荷重下湿熱処理後の幅収縮が大きく、トラックずれ（条件2）が不良であった。

【0100】【比較例4, 5】ポリエステルは実施例2と同じものを用い、含有粒子は実施例1と同様にした。表1に示す条件でそれぞれ製膜して、実施例1と同様に磁気テープを作成評価した。いずれもトラックずれ（条件1または条件2）が不良であった。

【0101】【比較例6】厚さを2.5  $\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様に、フィルムおよび磁気テープを得た。特性を表1に示す。フィルムが薄いため、条件2でトラックずれが生じた。

【0102】

【表1】

ポリマー	主成分	種類	単位	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
				NDC	DPDC	NDC	BPA-4	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC	NDC	DPDC
含有粒子	含有粒子	種類	mol%	2.5	2.5	2.5	5	5	5	5	5	2.5	2.5	2.5	2.5	なし	なし	9	9	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		平均粒径	$\mu\text{m}$	0.4/0.1	0.3/0.1	0.3/0.1	0.3/0.1	0.3/0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1	0.4/0.1
		含有量	wt%	0.02/0.2	0.13/0.25	0.25/0.1	0.25/0.1	0.25/0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2	0.02/0.2
膜層	PEN	種類	$\mu\text{m}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		平均粒径	wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
膜層条件	膜層条件	縦延伸倍率	℃	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		横延伸倍率	℃	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
		熱固定温度	℃	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
フィルム特性	フィルム特性	厚み	$\mu\text{m}$	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
		ヤング率	GPa	8.0	7.8	7.8	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	
		縦方向	GPa	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
膜層特性	膜層特性	縦方向	$\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	
		横方向	$\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	13	14	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
		$\alpha t + 2 \alpha h$	°	38	41	43	43	43	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	
膜層特性	膜層特性	縦方向	%	0.16	0.22	0.25	0.25	0.25	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	
		知理後の収縮率	%	0.16	0.22	0.25	0.25	0.25	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	
		耐ブロッキング性	条件1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
膜層特性	膜層特性	トラッキングずれ	条件2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		トラッキングずれ	条件2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		トラッキングずれ	条件2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

NDC: 2, 6-ナフトレンジカルボン酸  
 DPDC: 4, 4'-ジフェニルジカルボン酸  
 BPA-4: ビスフェノールAのエチレノキジド付加物 (n+m=4)  
 成カル: 炭酸カルシウム  
 シリコン: シリコン樹脂粒子  
 シリカ: 球状シリカ

【0103】

【発明の効果】本発明によれば、耐デラミネーション性に優れ、トラッキングずれによるエラーレートの発生が少な

く、出力特性に優れるデジタルデータストレージテープとして有用な磁気記録媒体用の二軸配向ポリエステルフィルムを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 家康  
神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝  
人デュボンフィルム株式会社相模原研究セ  
ンター内

Fターム(参考) 4F071 AA45 AB21 AB26 AF54 AF62  
AH14 BB06 BB08 BC10 BC12  
4F210 AA26 AH38 QA02 QC06 QG01